de milligramme d'iode. L'erreur relative maximum sera donc de 10 p. 100.

Même avec cette erreur maximum qui est en somme peu considérable, le procédé est à même d'avoir quelques applications, grâce à sa simplicité et à sa rapidité, les quantités de gaz à faire circuler étant relativement petites (1 litre environ, 2 à 3 litres au maximum.)

Remarques. — 1° Il est nécessaire de faire marcher l'appareil à blanc plusieurs heures, à cause des traces de matières organiques qui peuvent avoir été entraînées dans l'acide iodique au moment du montage de l'appareil et qui, par leur oxydation, donnent de l'iode libre;

2° Je me suis assuré que 2 à 3 litres d'air atmosphérique n'ont pas donné trace d'iode en le faisant circuler dans l'appareil.

Conclusions. — Comme on le voit par la méthode qui vient d'être décrite, il est facile de doser avec une précision relativement grande l'oxyde de carbone contenu dans l'air dans des proportions variant de 1/1,000 à 1/50,000.

Pourtant, il est une critique qui peut être faite, à savoir, que l'acide iodique peut être réduit par des vapeurs organiques pouvant être contenues dans l'air.

Cette méthode sera alors complétée (dans le cas naturellement où la recherche de l'oxyde de carbone dans une atmosphère donnée aurait donné un résultat positif) par la recherche de ce gaz, par la méthode de M. le professeur Gréhant, méthode qui s'appuie sur la réaction très spéciale de l'oxyde de carbone sur l'hémoglobine.

Sur un phosphate d'urane cristallisé,

par M. L. Bourgeois.

Un phosphate diuranique hydraté $PO^4(UO^2)H + 4H^2O$ (nous prenons $U = 240$, le radical uranyle UO^2 est alors bivalent) a été obtenu, il y a une cinquantaine d'années, par Werther[1] dans l'action de l'acide phosphorique ou du phosphate de sodium sur une solution d'acétate d'urane, sous forme d'un précipité microcristallin jaune. Dans ce même mémoire, entre autres questions traitées, Werther décrit en outre l'arséniate d'urane correspondant obtenu dans des circonstances analogues, publie des analyses des minéraux uranite et chalcolite et fait remarquer l'analogie frappante existant entre la formule de ces derniers minéraux et celle du phosphate simple d'urane donnée plus haut. Il suffit en effet, dans celle-ci, de rem-

[1] *Journal für praktische Chemie,* 1848, t. XLIII, p. 321.

placer l'atome d'hydrogène par une quantité équivalente de calcium ou de cuivre, pour retomber, après doublement des formules, sur les expressions mêmes de l'uranite et de la chalcolite, avec leur eau de cristallisation



$$(PO^4)^2(UO^2)^2Ca + 8H^2O \qquad (PO^4)^2(UO^2)^2Cu + 8H^2O.$$

L'uranite et la chalcolite sont donc respectivement les sels calcique et cuivrique du phosphate diuranique envisagé comme acide monobasique. Werther fait connaître à ce propos une curieuse expérience : ayant fait bouillir longtemps du phosphate diuranique cristallisé avec une solution d'acétate basique de cuivre, il a vu le sel se colorer en vert; après lavage à l'eau et à l'acide acétique, le sel a pris la composition exacte de la chalcolite.

M. H. Debray[1], dans sa thèse sur la production d'un grand nombre de phosphates et arséniates cristallisés, a fait voir que la chalcolite s'engendre aisément en petites paillettes carrées, toutes les fois que l'on mélange des solutions acides d'azotate d'urane et de phosphate cuivrique, et, de plus, que ce sel est très stable à chaud, même en présence d'un excès d'eau ou d'une solution d'azotate d'urane. Les choses se passent tout autrement, si l'on substitue, dans la préparation précédente, des sels de calcium aux sels de cuivre. Il ne se fait jamais d'uranite; à froid, M. Debray a recueilli, dans certaines circonstances, un phosphate uranico-calcique de composition différente $(PO^4)^2(UO^2)CaH^2 + xH^2O$, le coefficient a variant de 8 à 4 suivant que la température de la réaction varie entre 50 et 250°. Si les liqueurs renferment un excès d'azotate d'urane, on obtient un sel formé, comme le précédent, de croûtes jaunes microcristallines, mais ne renfermant plus de calcium : c'est un phosphate diuranique simple, plus ou moins hydraté. En particulier, si la réaction s'effectue à 50-60°, il présente la composition exprimée par la formule $PO^4(UO^2)H + 4H^2O$; ce sel est précisément celui de Werther, et c'est lui-même qui va nous occuper.

Plus récemment, M. Cl. Winkler[2], ayant découvert dans un gisement de Saxe l'uranospinite et la zeunérite, c'est-à-dire les arséniates correspondant respectivement à l'uranite et à la chalcolite, les a vus l'un et l'autre s'engendrer, sous forme de petites paillettes carrées, par simple mélange d'une solution d'azotate d'urane avec des solutions d'arséniates de calcium ou de cuivre renfermant un excès d'acide arsénique. Il y a lieu de noter que, contrairement à ce qu'avait observé Debray pour les phosphates, le sel de calcium prend naissance aussi aisément que le sel de cuivre.

Il n'est pas impossible que la nature ait mis en œuvre, dans la genèse des minéraux de la famille de l'uranite (voir leur liste plus loin), des procédés assez voisins de ceux qui ont été employés dans les synthèses de MM. Debray et Winkler; ainsi l'on peut concevoir que des eaux chargées

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 1861, 3e série, t. LXI, p. 446.

[2] *Journal für praktische Chemie*, 1873, t. CXV, p. 6.

d'acide sulfurique, par suite d'oxydation de minéraux pyriteux ayant coulé d'une part sur des masses de prechblende, d'autre part sur des cristaux d'apatite ou de phosphates de cuivre, pourraient donner naissance à une lente cristallisation d'uranite, de chalcolite, etc. Le succès de M. Winkler, en ce qui concerne l'uranospinite, ou arséniate urano-calcique, m'avait engagé, même en présence de la non-réussite de M. Debray, à poursuivre quelques essais en vue de la reproduction de l'uranite. J'ai hâte de dire qu'ils ne m'ont pas davantage conduit, jusqu'à présent, au résultat cherché. Toutes les fois que j'ai mis en présence des solutions d'azotate d'urane et de phosphate de calcium ou autres métaux (le cuivre excepté), en présence d'un acide minéral, j'ai toujours vu se déposer un précipité jaune constitué par de très petites tables carrées; ce précipité est le phosphate diuranique de Werther et ne renferme pas d'autre métal que l'uranium. Cependant, avec le cuivre, les choses se passent autrement : le précipité est vert, tout en offrant les mêmes apparences microscopiques que le précédent; il est formé de chalcolite. Mais il faut, pour qu'il en soit ainsi, que la liqueur ne soit pas trop acide, auquel cas tout le cuivre demeure en solution et l'on retombe sur le précipité jaune habituel du phosphate uranique cristallisé. Je me suis assuré de l'absence de calcium ou autres métaux dans les dépôts (bien pulvérisés et lavés), en procédant ainsi que l'avait fait M. Debray : dissoudre le sel dans l'acide azotique, précipiter par l'acétate d'ammonium la liqueur étendue, filtrer pour séparer le phosphate d'urane, et ajouter à la liqueur filtrée un réactif, tel que l'acétate d'ammonium.

Ceci posé, j'ai observé sur le phosphate diuranique une propriété intéressante et non signalée, qui l'éloigne de la plupart des phosphates insolubles et le rapproche au contraire d'autres sels, tels que l'oxalate de calcium, le sulfate de plomb, etc. Il prend naissance en effet et se dépose dans des liqueurs qui peuvent être assez fortement acides. De plus, de telles liqueurs le dissolvent plus abondamment à chaud qu'à froid, par suite de la décomposition du sel, et, en raison du phénomène inverse, abandonnée à un lent refroidissement, la solution dépose des croûtes ou grains cristallins de phosphate d'urane identique avec le sel primitif. Par exemple, on dissout dans l'eau 5 grammes de phosphate monoammonique et 18 grammes d'azotate d'urane cristallisé; le précipité microcristallin est lavé par décantation, puis mis en suspension dans 500 grammes d'eau, qu'on chauffe progressivement jusqu'à l'ébullition, en ajoutant par petites portions de l'acide chlorhydrique jusqu'à disparition presque totale du précipité. La liqueur étant filtrée chaude dépose au bout de quelques jours le phosphate d'urane sous forme de croûtes jaunes; la présence de sels de calcium ou autres accélère beaucoup la cristallisation, sans augmenter notablement les dimensions des cristaux. A la loupe ou au microscope, on constate que la matière est entièrement cristallisée et constituée par des lamelles carrées, rarement octogonales, atteignant jusqu'à 0 millim. 5 de côté, souvent empilées irré-

gulièrement les unes sur les autres. La densité de ce produit est 3.03. Soumis à la calcination, le produit perd 18.2 p. 100 d'eau, ce qui s'accorde bien avec les formules de Werther et de Debray données plus haut. Enfin les observations suivantes vont nous permettre de déterminer la forme cristalline du sel et de la comparer avec celle de l'uranite : ce sera l'objet principal de la présente communication.

Il y a cinq années, dans l'espoir d'obtenir de l'uranite, j'avais fait en petit la préparation qui vient d'être indiquée, avec addition de chlorure de calcium ; ayant ajouté une quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour que le précipité pût se redissoudre à chaud, j'avais filtré la liqueur et recueilli celle-ci dans un tube à essai qui fut depuis cette époque oublié, sans être bouché, dans un coin du laboratoire, et que je n'ai retrouvé qu'il y a quelques semaines. La solution s'était assez notablement concentrée ; par suite d'évaporation spontanée, elle était devenue d'un jaune vif et, au fond du tube, apparaissait la petite géode de cristaux que j'ai l'honneur de vous présenter. C'est un groupe de tables carrées transparentes, d'un très beau jaune, englobant malheureusement quelques poussières; un petit nombre atteignent 2 à 3 millimètres de côté. Évidemment, ces cristaux se sont très lentement formés aux dépens des cristaux microscopiques déposés tout d'abord; les plus gros échantillons ont dévoré les plus petits, à la faveur des fluctuations incessantes de la température ambiante, suivant le processus bien connu signalé par H. Sainte-Claire-Deville et Debray [1]. Il y a lieu d'être frappé de la ressemblance de ces cristaux avec l'uranite naturelle, à tel point que j'ai cru tout d'abord être en présence de ce minéral. Mais les considérations exposées plus haut nous fixent nettement sur la nature du produit : c'est bien le phosphate d'urane $PO^4(UO^2)H + 4H^2O$.

En lumière polarisée parallèle ou convergente, ces tables montrent une double réfraction uniaxe négative; je n'ai pu observer de dislocation sensible de la croix noire, aussi j'admets que les cristaux sont quadratiques. Ils se prêtent assez bien à des mesures goniométriques, et encore, pour ne pas détériorer l'échantillon, je n'ai pas détaché les plus gros cristaux. Les faces observées sont la base p (001) prédominante, un prisme, que nous appellerons m (110), et plusieurs octaèdres sur les arêtes. Le plus développé a été choisi pour octaèdre primitif $b^{1/2}$ (111) et l'on a encore mesuré $b^{9/4}$ et b^{15} (1.1.30). Les angles des normales sont les suivants, moyennes de nombreuses mesures :

$$pb^{1/2} = 67°45'$$
$$pb^{9/4} = 28°30'$$
$$pb^{15} = 4°39'$$

D'où l'on déduit

$$a : c = 1 : 1,7284.$$

[1] *Comptes rendus de l'Académie des sciences,* 1864, t. LIX, p. 40 et 44.

Il est intéressant de mettre ces mesures en regard de celles qui concernent les minéraux de la famille de l'uranite :

Uranite ou autunite....	$(PO^4)^2 (UO^2)^2 Cu + 8H^2O$	
	Orthorhombique..	$pa^1 = 70° 54'$ $pe^1 = 70° 41'$
Uranocircite.........	$(PO^4)^2 (UO^2)^2 Ba + 8H^2O$	
	Orthorhombique..	?
Chalcolite ou torbérite..	$(PO^4)^2 (UO^2)^2 Cu + 8H^2O$	
	Quadratique.....	$pb^{1/2} = 71° 24'$
Uranospinite.........	$(AsO^4)^2 (UO^2)^2 Cu + 8H^2O$	
	Quadratique.....	$pb^{1/2} = 71° 31'$
Zeunérite...........	$(AsO^4)^2 (UO^2)^2 Cu + 8H^2O$	
	Quadratique.....	$pb^{1/2} = 71° 31'$
Phosphate d'urane........	$PO^4 (UO^2) H + 4H^2O$	
	Quadratique.....	$pb^{1/2} = 67° 45'$

Cette comparaison montre que le phosphate diuranylique, tout en offrant incontestablement, au point de vue chimique et cristallographique, un certain air de famille avec l'uranite et ses congénères, s'en écarte trop par la valeur des angles de ses faces pour qu'on puisse y voir un véritable isomorphisme. Du reste, on ne connaît guère d'exemples d'isomorphisme bien constaté entre un acide (surtout un acide monobasique) et ses propres sels de calcium, etc.

J'ai mis en train des expériences de cristallisation spontanée de phosphate diuranique au sein de solutions acidulées, effectuées sur quelques grammes de substance. Si ces cristallisations marchent comme je le désire, je serai heureux, dans quelques années, de faire part à la Réunion des résultats obtenus et de compléter ou rectifier certains points de cette note.

L'arséniate d'urane, $AsO^4 (UO^2) H + 4 H^2O$, décrit par Werther, s'obtiendra sans doute de même en cristaux mesurables. J'ai déjà constaté sur des cristaux microscopiques qu'il est bien plus biréfringent que le phosphate; il présente de plus des anomalies optiques dues à de nombreuses lamelles hémitropes indiquant qu'il n'est pas vraiment quadratique. Ces lamelles se traduisent intérieurement par de fines stries sur les bases, tracées parallèlement aux côtés de celles-ci. A part cela, l'aspect des cristaux est le même que celui du phosphate. J'espère aussi pouvoir compléter ces indications.

Je terminerai en disant que des expériences dirigées autrement dans des conditions de température, d'acidité ou de concentration différentes permettront peut-être de reproduire l'uranite; il n'y a pas lieu de désespérer d'atteindre ce résultat. M. Winkler a, en effet, réussi la préparation de l'arséniate correspondant. L'influence des conditions d'acidité sur le succès de ces expériences est évidente, et je rappellerai que, dans un essai relaté

plus haut, j'ai vu la chalcolite cesser de s'engendrer en liqueur trop acide pour faire place au phosphate d'urane, ce qui est la réaction inverse de celle de Winkler (voir au commencement du mémoire).

Action de la Fleur du vin sur la Sorbite,

par M. Gabriel Bertrand.

On sait que le sucre connu maintenant sous le nom de *sorbose* avait été découvert par Pelouze dans des circonstances si obscures qu'on n'avait pu, depuis, en réaliser la préparation que très rarement et tout à fait par hasard.

En soumettant cette singulière question à un examen méthodique, j'ai reconnu que le sorbose ne préexiste pas dans le jus de Sorbier, mais qu'il y prend naissance quand un Microbe spécial, généralement apporté par la Mouche des vinaigreries, se développe sur ce jus, laissé au contact de l'air. Le microbe fixe alors l'oxygène sur la sorbite et la transforme en sorbose. Si, le plus souvent, on n'obtient pas ce dernier, c'est que des Cryptogames divers envahissent le jus de Sorbes et l'épuisent de ses substances dissoutes. Parmi ces Cryptogames, j'ai signalé le *Saccharomyces vini* [1] ou fleur du vin, qui se développe presque toujours après la fermentation alcoolique, puis des moisissures diverses, principalement *Penicillum glaucum*. C'est en éliminant tous ces Parasites et en cultivant, à l'état pur, la Bactérie oxydante, qu'on peut obtenir maintenant la transformation régulière de la sorbite en sorbose avec des rendements de 80 p. 100 [2].

Depuis la publication de ces résultats, vérifiés en Allemagne par Tollens, M. Matrot a cru reconnaître que la transformation de la sorbite en sorbose pouvait aussi s'effectuer sous l'influence d'une mycolevûre qu'il croit même plus active que les Bactéries employées jusqu'ici [3]. Or cette mycolevure, examinée par M. Bourquelot, ne serait autre que la fleur du vin, microorganisme que j'ai précisément placé parmi ceux qui vivent sur le jus de Sorbes sans donner de sorbose. En présence d'une telle contradiction, il m'a paru nécessaire de revenir avec quelques détails sur un fait que j'avais seulement avancé.

Quand on ensemence de la fleur du vin, *absolument exempte d'autres microorganismes*, sur un liquide nutritif contenant de la sorbite, celle-ci est détruite peu à peu, en donnant de l'eau et du gaz carbonique, mais

[1] Syn. : *Sacch. Mycoderma* Rees; *Mycoderma cerevisiæ* et *vini* Desmazière.

[2] G. Bertrand. *Bulletin du Muséum*, 1896, p. 113.

[3] A. Matrot, *Sur la transformation de la sorbite en sorbose par la Mycoderma vini.* (C. R., t. CXXV, p. 874; 1897.)